

Союз Советских
Социалистических
Республик



Комитет по делам
изобретений и открытий
при Совете Министров
СССР

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

183200

Зависимое от авт. свидетельства № —

Заявлено 22.VII.1965 (№ 1019918/23-4)

Кл. 120, 19/01

с присоединением заявки № —

Приоритет —

МПК С 07с

Опубликовано 17.VI.1966. Бюллетень № 13

УДК 547.517'.31.07
(088.8)

Дата опубликования описания 16.VIII.1966

Авторы
изобретения

О. М. Нефедов, А. А. Иващенко и Н. Н. Новицкая

Заявитель

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского

ВСЕСОЮЗНАЯ
ПАТЕНТО-
ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОГРАФИЯ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОГЕПТАДИЕНА-1,3 ИЛИ ЕГО ГОМОЛОГОВ

1

Известно получение циклогептадиена-1,3, например, восстановлением циклогептатриена-1,3,5 либо многостадийным путем через бромциклогептены.

Предложен способ получения циклогептадиена-1,3 или его гомологов, заключающийся в том, что 7-хлорноркаран или его гомологи подвергают пиролизу в токе инертного газа при температуре 500—600°C и давлении 100—760 мм рт. ст. Для этого способа используют доступное сырье, легко получают целевые продукты с выходом 75—95% от теоретического.

Пример 1. Через кварцевую трубку размечтом 25×2 см, заполненную мелкими кусочками битого кварца (общий объем 45 см³), помещенную в трубчатую печь, пропускают в токе сухого азота (расход 20—25 л/час) 4,4 г 7-хлорноркарана в течение 40 мин при 600°C и остаточном давлении 130 мм рт. ст. (время контакта 0,47 сек). Продукты пиролиза собирают в две последовательно соединенные ловушки, охлаждаемые твердым CO₂ в ацетоне, промывают 5%-ным водным раствором K₂CO₃, сушат C₆Cl₂. Состав и выход продуктов пиролиза определяют при помощи газожидкостной хроматографии (колонка 200×0,4 см, 15% «iween — 40» на хромосорбе W, температура 50—60°C, газ-носитель гелий, скорость 7,5 л/час). Выход циклогептадиена-1,3 2,5 г, 79%, считая на исходный хлорид, и 91% — на

2

прореагировавший хлорид, т. кип. 118,5—119°C (740 мм рт. ст.); n_D²⁰ 1,4968, d₄²⁰ 1,8588.

В условиях данного примера из 8,5 г 7-хлорноркарана при 540—560°C, давлении 130 мм рт. ст. за 1 час (время контакта 0,45 сек) получают 4,5 г циклогептадиена-1,3. Выход составляет 74%, считая на исходный хлорид.

Аналогично из 3,8 г 7-хлорноркарана при температуре процесса 600°C и давлении 756 мм рт. ст. получают 2 г циклогептадиена-1,3 с выходом 73%, считая на исходный хлорид.

Пример 2. В условиях примера 1 из 4,8 г 1-метил-8-хлорноркарана при 500°C, давлении 130 мм рт. ст., расходе азота 20 л/час за 1,5 час получают 3 г смеси двух изомеров метилциклогептадиена-1,3 (соотношение 2 : 1). Выход составляет 79%, считая на исходный хлорид, и 94% — на прореагировавший хлорид; т. кип. 139—140°C (735 мм рт. ст.); n_D²⁰ 1,4912; d₄²⁰ 0,8538.

Аналогично из 2 г 1-метил-7-хлорноркарана при температуре 600—610°C, давлении 130 мм рт. ст., скорости азота 20 л/час за 35 мин получают 1,3 г смеси изомеров метилциклогептадиена-1,3.

Выход составляет 72%, считая на исходный хлорид. Выход и состав продуктов пиролиза

определяют с помощью газожидкостной хроматографии (в условиях примера 1).

Пример 3. В аппаратуре, описанной в примере 1, проводят пиролиз 8 г 1-фенил-7-хлорноркарана при температуре 600—620°C, давлении 130 мм рт. ст., скорости азота 20 л/час и продолжительности опыта 1 час. После обычной обработки выделяют 4,3 г смеси изомеров фенилциклогептадиена с выходом 65%, считая на исходный хлорид; т. кип. 140—150°C (14 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,5822. Выход и состав продуктов пиролиза определяют при помощи газожидкостной хроматографии (колонка

$200 \times 0,4$ см, 15% «tween — 80» на хромосорбе W, 150°C, газ-носитель гелий, скорость 7,5 л/час).

Предмет изобретения

Способ получения циклогептадиена-1,3 или его гомологов, отличающийся тем, что, с целью расширения сырьевой базы и упрощения процесса, 7-хлорноркаран или его гомологи подвергают пиролизу при температуре 500—650°C, давлении 100—760 мм рт. ст. в токе инертного газа.

Составитель М. Л. Чачко

Редактор Л. Г. Герасимова Техред А. А. Камышникова Корректоры: Ю. М. Федулова и В. Е. Соколова

Заказ 2273/6 Тираж 750 Формат бум. 60×90 /₈ Объем 0,13 изд. л. Подписанное ЦНИИПИ Комитета по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР Москва, Центр, пр. Серова, д. 4

Типография, пр. Сапунова, 2